

溶菌酶/壳聚糖/聚乙烯醇纳米纤维膜的制备及表征

张东栋¹, 李秋莹¹, 王司雯¹, 孙彤¹, 钟克利^{1,2}, 励建荣¹

(1. 渤海大学食品科学与工程学院, 生鲜农产品贮藏加工及安全控制技术国家地方联合工程研究中心, 辽宁锦州 121013) (2. 渤海大学化学化工学院, 辽宁锦州 121013)

摘要: 本研究采用静电纺丝技术制备不同质量比的壳聚糖/聚乙烯醇纳米纤维膜 (CS/PVA), 通过 SEM 分析纤维形貌差异。选择纤维形貌较好的 CS/PVA (质量比为 1/9) 纳米纤维膜, 添加不同含量溶菌酶制备溶菌酶/壳聚糖/聚乙烯醇系列纳米纤维膜 (LZ/CS/PVA)。采用 SEM、FTIR、XRD 及 DSC 等方法分析 LZ/CS/PVA 纤维膜形貌特点和纤维膜的特性。结果表明: LZ 的添加影响了纤维形貌均匀程度及纤维之间的黏结程度; 随着溶菌酶的加入, 纤维平均直径从 339.62±92.72 nm (CS/PVA) 降低至 262.10±86.32~283.01±96.83 nm (LZ/CS/PVA 系列纤维) 之间; LZ 添加量为 0.30% 和 0.50% 时, 纤维形貌良好; 纤维膜各组分之间存在强烈的相互作用, 阻碍晶体的形成, 导致几乎无定形的结构; LZ 的添加提高了纤维膜的热稳定性, 熔点从 185.60 °C 上升到 189.30 °C~191.00 °C 之间。LZ/CS/PVA 纤维膜由安全无毒的材料制备而成, 具有应用于食品工业的潜力。

关键词: 溶菌酶; 壳聚糖; 聚乙烯醇; 静电纺丝

文章编号: 1673-9078(2019)05-214-219

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.5.030

Preparation and Characterization of Lysozyme / Chitosan / Polyvinyl Alcohol Nanofibers

ZHANG Dong-dong¹, LI Qiu-ying¹, WANG Si-wen¹, SUN Tong¹, ZHONG Ke-li^{1,2}, LI Jian-rong¹

(1. College of Food Science and Engineering, Bohai University, National and Local Joint Engineering Research Center for Storage, Processing and Safety Control Technology of Fresh Agricultural Products, Jinzhou 121013, China)

(2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

Abstract: In this study, chitosan/polyvinyl alcohol nanofibers (CS/PVA) with different mass ratios were prepared using electrospinning. Morphology differences of nanofibers were analyzed by scanning electron microscopy. The CS/PVA nanofibers with good morphology was selected (mass ratio was 1/9) to prepare lysozyme/chitosan/polyvinyl alcohol nanofibers (LZ/CS/PVA) by adding different concentrations of lysozyme. Morphology and characteristics of LZ/CS/PVA nanofibers were analyzed by scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. The results showed that the addition of lysozyme affected the morphology uniformity of fibers and the degree of adhesion between fibers. With the addition of lysozyme, the average diameter of fibers decreased from 339.62±92.72 nm (CS/PVA) to 262.10±86.32~283.01±96.83 nm (LZ/CS/PVA series fiber). When the concentrations of lysozyme were 0.3% and 0.5%, the LZ/CS/PVA nanofibers possessed good appearance. There existed molecular interaction among the components of the nanofibers hindering the formation of crystals, resulting in an almost amorphous structure. The addition of LZ increased the thermal stability of the nanofibers, and the melting point rose from 185.60 °C to 189.30~191.00 °C. LZ/CS/PVA nanofibers are prepared from safe and non-toxic materials, which have potential applications in the food industry.

Key words: lysozyme; chitosan; polyvinyl alcohol; electrospinning

收稿日期: 2018-12-25

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFD0400805); 辽宁省海洋与渔业厅科研项目 (201712)

作者简介: 张东栋 (1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 水产品贮藏加工及质量安全控制

通讯作者: 李秋莹 (1986-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 水产品贮藏加工及质量安全控制; 共同通讯作者: 励建荣 (1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 水产品贮藏加工及质量安全控制

纳米材料在食品工业中的应用已显示出巨大的潜力, 比如纳米粒子和纳米纤维^[1]。静电纺丝是目前用于制备纳米纤维的有效方法之一^[2-4]。电纺纤维膜具有高表面积与体积比和高孔隙率等优势, 在食品科学领域的应用受到广泛关注^[5,6], 比如在食品活性包装方面。壳聚糖 (CS), 作为一种天然多糖具有抗菌活性、生物相容性、生物降解性、无毒性、等优良的生物学特性, 因此, 越来越多的研究者尝试制备壳聚糖纳米

纤维^[7,8]。但是,壳聚糖电纺性较差,通常通过添加其它具有良好成纤能力的聚合物以改善壳聚糖的电纺能力^[9,10]。聚乙烯醇(PVA)是一种用途相当广泛的水溶性合成多羟基聚合物^[11],具有良好的生物可降解性、生物相容性,安全无害,适用于食品或生物医学领域。PVA电纺性较好,可通过分子间相互作用促进壳聚糖、海藻酸钠等聚合物进行静电纺丝,使纤维的机械性能得到改善^[12]。王丹^[11]等人将壳聚糖与聚乙烯醇共混,得到了性能良好的纤维膜。

电纺纤维在食品加工和包装中常被用来稳定或控制活性功能物质的释放^[13],而活性物质的载入也会影响电纺纤维膜的可纺性以及纤维形貌。溶菌酶(LZ)是天然抗菌蛋白,因为它在不同的食品 and 食品系统中具有良好的生物活性,是包装材料中最具潜力的候选活性物质之一^[1]。基于壳聚糖和聚乙烯醇制备载入溶菌酶纳米纤维膜鲜有报道。本研究将溶菌酶载入到壳聚糖/聚乙烯醇基质中,制备溶菌酶/壳聚糖/聚乙烯醇电纺纳米纤维膜(LZ/CS/PVA)。并通过扫描电镜(SEM)分析不同溶菌酶含量纤维膜的形貌特点,通过红外光谱(FTIR)、X-射线衍射(XRD)及差示扫描量热法(DSC)等方法分析溶菌酶/壳聚糖/聚乙烯醇纤维膜特性,为LZ/CS/PVA纤维膜的进一步应用研究提供一定的理论基础。

1 材料与amp;方法

1.1 原料

壳聚糖(CS),相对分子质量 $M_w=179.17$,脱乙酰化度 $\geq 95\%$,购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;聚乙烯醇1788型(PVA),醇解度:87.0%~89%(mol/mol),购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;溶菌酶(~70000 U/mg),购于Sigma aldrich,冰乙酸等均为市售分析纯。

1.2 仪器

CJJ79-1型磁力加热搅拌器,鄞城威瑞科教仪器有限公司;SK6210HP型超声波清洗器,上海科导超声仪器有限公司;S-4800型场发射扫描电镜,日本日立;Scimitar 2000 Near FT-IR Spectrometer傅里叶变换红外光谱仪,美国安捷伦公司;Rigaku Ultima IV X射线粉末衍射仪,日本理学;差示扫描量热仪,TA instruments-waters LLC。

1.3 电纺溶液的制备

将一定量的壳聚糖溶解在1%(W/V)冰乙酸中制

得质量浓度分别为1%、2%、3%、4%(W/V)的CS溶液,在50~60℃磁力搅拌至壳聚糖完全溶解,将一定量PVA分别加入上述CS溶液制备最终浓度为10%(W/V)的纺丝溶液,CS/PVA质量比依次为1/9,2/8,3/7,4/6,将溶液在50~60℃磁力搅拌24h后超声脱气,制得CS/PVA纺丝溶液。在CS/PVA(1/9)的纺丝溶液中添加不同量溶菌酶(0.10%,0.30%,0.50%,0.70%),搅拌、脱气后制得相应的纺丝溶液(LZ/CS/PVA)。

1.4 静电纺丝纤维膜的制备

在8~10kV的静电压,喷丝口距接收板距离为15cm的条件下通过电纺丝制备不同CS/PVA质量比及不同溶菌酶含量的LZ/CS/PVA的纳米纤维膜。

1.5 形态表征

参考甄洪鹏^[12]的方法,采用日立S-4800型场发射扫描电镜(SEM)测定纳米纤维膜的形态和直径。剪一小块样品,喷金处理后在SEM下观察样品形貌。并采用Image J图像分析软件在SEM图像中随机取100根纳米纤维测量直径来分析纳米纤维膜的平均直径。

1.6 红外光谱分析

参考Wang^[14]的方法,采用美国安捷伦Scimitar 2000 Near FT-IR Spectrometer傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对LZ/CS/PVA纳米纤维膜的化学性质进行表征,扫描区域为500~4000 cm^{-1} 。

1.7 X-射线衍射分析

参考Nista^[15]的方法,采用Rigaku Ultima IV X射线粉末衍射仪(XRD)分析LZ/CS/PVA纳米纤维膜,研究纤维膜化学性质。实验中管电压为40kV、管电流为200mA、扫描范围为5°~70°。

1.8 DSC分析

参考Charernsriwilaiwat^[16]的方法采用差示扫描量热仪(DSC)分析LZ/CS/PVA纳米纤维膜的热性能,扫描速度为5℃/min,温度范围为25~250℃。

1.9 数据统计分析

采用SPSS 19.0统计分析系统进行统计学分析,计算分析获得数据的平均值和标准偏差。另外,采用origin 8.5和Image J图像分析软件生成所需图表。

2 结果与amp;讨论

表 1 不同纳米纤维膜的纤维平均直径

Table 1 Average fiber diameter of different nanofibers

纤维类型	CS/PVA (1:9)	CS/PVA (2:8)	LZ/CS/PVA (0.1%)	LZ/CS/PVA (0.3%)	LZ/CS/PVA (0.5%)	LZ/CS/PVA (0.7%)
纤维直径/nm	339.62±92.72 ^a	154.85±47.92 ^c	262.10±86.32 ^b	283.01±96.83 ^b	272.63±71.52 ^b	263.56±82.37 ^b

注：显著性分析($p < 0.05$)。

2.1 CS/PVA 纳米纤维膜的 SEM 分析

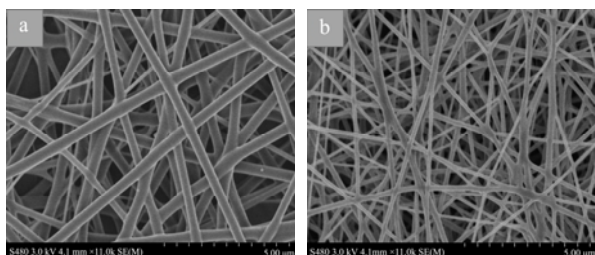


图 1 不同配比的 CS/PVA 纳米纤维膜的 SEM 图

Fig.1 SEM image of different ratios of CS/PVA nanofibers

注：a: 1/9; b: 2/8。

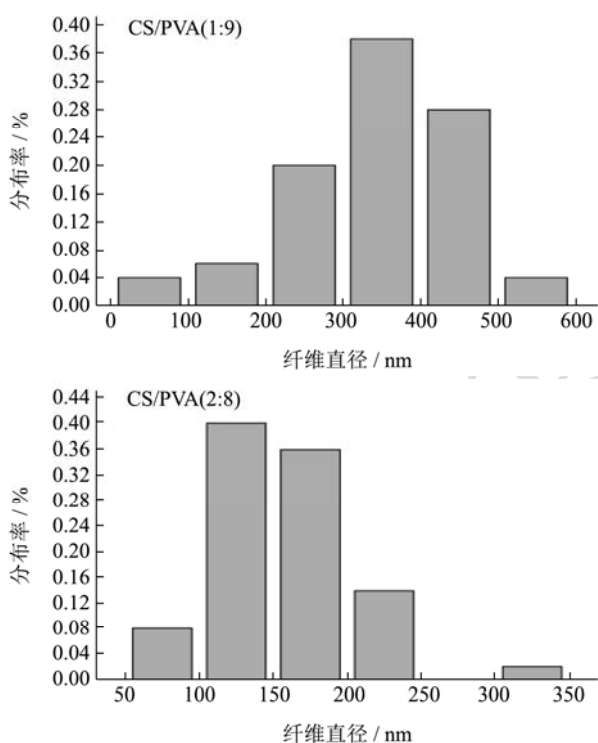


图 2 不同配比的 CS/PVA 纳米纤维膜的直径分布

Fig.2 Diameter distribution of CS/PVA nanofibers with different mass ratios

图 1、图 2 分别为不同质量比 (1/9、2/8) CS/PVA 纳米纤维膜的 SEM 图、直径分布图，表 1 显示不同纳米纤维膜的纤维平均直径。从图表中可以看出，CS/PVA 质量比为 1/9 时，纤维有轻微黏结，纤维平均直径为 339.62±92.72 nm，分布比较均匀，在 60~600 nm 之间，纤维形貌较好。由表 1 可以看出，CS/PVA 质量比为 2/8 时，纤维直径显著减小，平均直径为 154.85±

47.92 nm，分布在 50~350 nm 之间，但是出现严重的黏结情况，影响整体形貌。静电纺丝过程中，CS/PVA 质量比为 3/7 和 4/6 时均未能接收到纤维。可能是由于随着壳聚糖含量的增加，纺丝液的黏度增大，造成针头堵塞^[17]，无纤维生成。在后续分析中选择 CS/PVA 质量比为 1/9 的纺丝液，向其中添加不同量 (0.10%、0.30%、0.50%、0.70%) 的 LZ，制备系列 LZ/CS/PVA 纳米纤维膜。

2.2 LZ/CS/PVA 纳米纤维膜的 SEM 分析

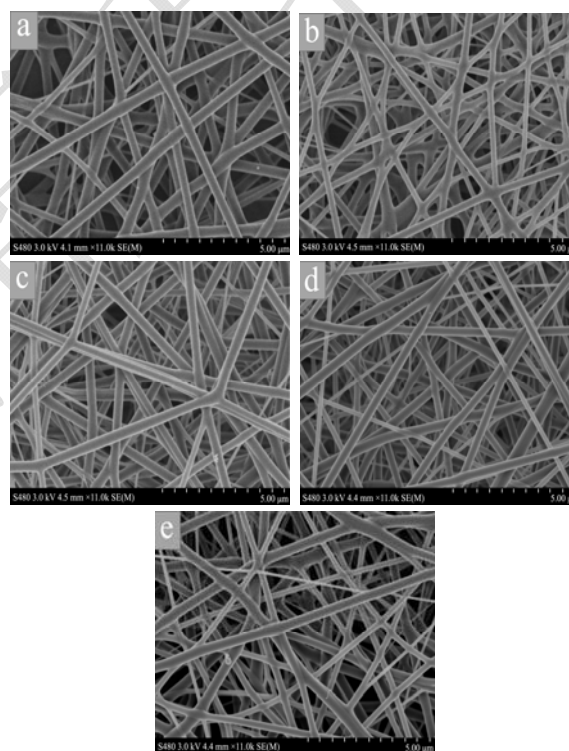


图 3 不同溶菌酶添加量的 LZ/CS/PVA 纳米纤维膜的扫描电镜图

Fig.3 Scanning electron micrograph of LZ/CS/PVA nanofibers with different concentrations of lysozyme

注：a: CS/PVA; b-e: 溶菌酶添加量，b: (0.10%); c: (0.30%); d: (0.50%); e: (0.70%)。

不同 LZ 添加量的 LZ/CS/PVA 纳米纤维的形貌及直径分布如图 3、图 4 所示，图 3a 为未添加 LZ 的 CS/PVA 纤维膜，有轻微黏结现象，纤维平均直径为 339.62±92.72 nm，在 60~600 nm 之间；由图 3b~3e 可以看出，添加 0.10% 的 LZ 后，LZ/CS/PVA 纤维直径减小，平均直径为 262.10±86.32 nm，粗细分布均匀，

直径分布集中在 50~550 nm 之间, 纤维之间仍存在粘
结现象; 溶菌酶添加量达到 0.30% 时, 直径分布在
250~450 nm 之间, 平均直径为 283.01 ± 96.83 nm, 纤维
黏结得到改善, 纤维形态均匀; 添加量为 0.50% 时,
直径分布在 50~450 nm 之间, 平均直径为
 272.63 ± 71.52 nm, 纤维形态不均匀; 溶菌酶添加量达
到 0.70% 时, 纤维直径在 50~550 nm 之间, 平均直径
为 263.56 ± 82.37 nm, 纤维形态严重不均。与 CS/PVA
纤维膜相比, LZ 的适量添加, 可提高 CS/PVA 的可纺
性, 有效改善纤维的形貌, 而不同添加量溶菌酶对纤
维膜的形貌有一定的影响。从表 1 可以明显看出, 随
着 LZ 的添加, 纤维平均直径减小, 溶菌酶添加与否,
纤维直径差异显著, 这可能是由于 LZ 是一种溶于水
时可以提供电荷的蛋白质, 当 LZ 的浓度增加时由于
其结构中的胺基, 溶液的电导率增加, 纤维直径减小。
Charernsriwilaiwat^[16]等人也研究发现当水溶液的电导
率增加时 CS-HOBt/PVA 纳米纤维膜的直径减小。

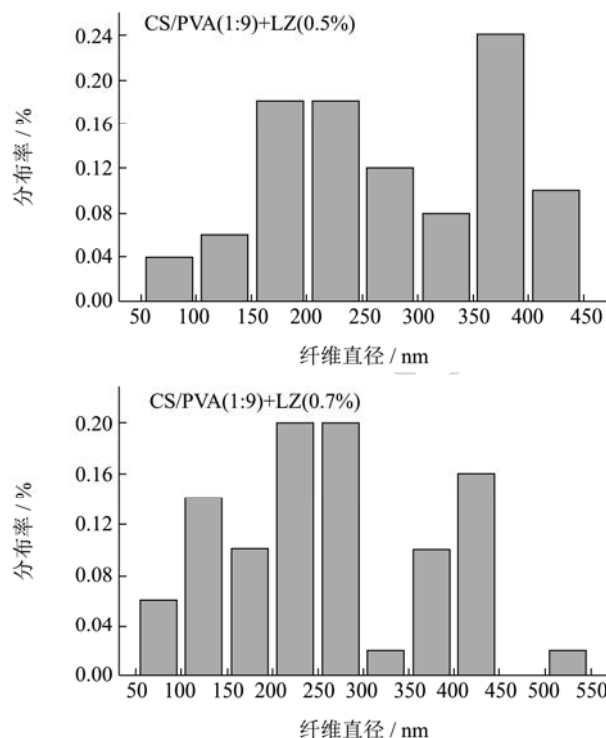
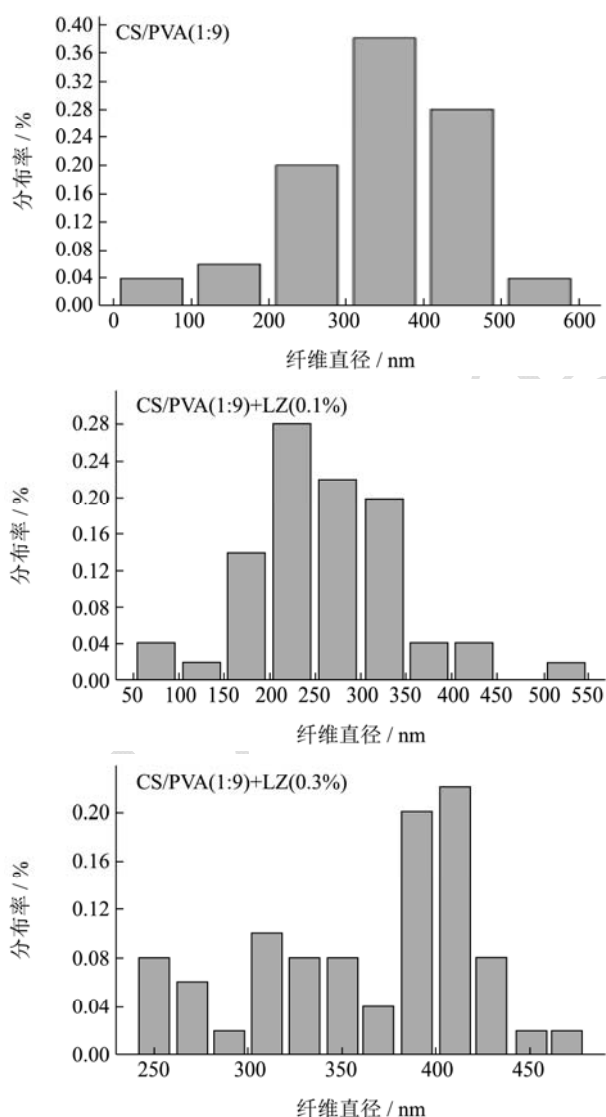


图 4 不同溶菌酶添加量的 LZ/CS/PVA 纳米纤维膜的直径分布
Fig.4 Diameter distribution of LZ/CS/PVA nanofibers with
different concentrations of lysozyme

2.3 LZ/CS/PVA 纳米纤维膜的 FTIR 分析

分别对纯 CS, PVA, LZ 及添加不同量溶菌酶的
LZ/CS/PVA 纳米纤维膜进行了 FT-IR 分析, 结果如图
5 所示。CS 在 $1150 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 的振动带显示出其糖特
征结构, 在 $3500 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的宽带, 通常归因
于伯氨基的 N-H 和 O-H 伸缩振动 (由于与 O-H 之间的
氢键); 在 1550 cm^{-1} 处的伸缩振动峰通常归因于仲
酰胺的 N-H 伸缩振动 (酰胺 II); 在 1650 cm^{-1} 处微弱
的峰归因于羰基 ($\text{C}=\text{O}-\text{NHR}$) 基团 (酰胺 I) 振动^[18-20]。
PVA 纤维在 3383 cm^{-1} 、 2941 cm^{-1} 、 1734 cm^{-1} 、
 1098 cm^{-1} 及 850 cm^{-1} 处显示出的特征吸收峰分别归因
于 O-H, CH_2 , $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{C}$ 的振动^[18]。LZ 光谱
中, 在 1656 cm^{-1} 和 1535 cm^{-1} 处出现特征峰, 属于酰
胺 I 和酰胺 II 峰, 分别对应于 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动和
N-H 键与 C-N 键弯曲耦合^[21]。CS 在 1550 cm^{-1} 处的酰
胺带在 CS/PVA 纤维光谱中未观察到, 可能因为 CS
和 PVA 链之间形成了氢键。Yan 等^[6]对 CS/PVA 的研
究也得出类似结果。很明显, 与 PVA, CS, LZ, CS/PVA
相比较, LZ/CS/PVA 纤维膜的光谱中的 O-H 振动峰出
现蓝移, 表明在 PVA, CS 和 LZ 之间形成了更多的氢
键。这与 Feng 等^[22]人用精油、PVA、LZ 纺丝所得纤
维膜的 FT-IR 结果类似。

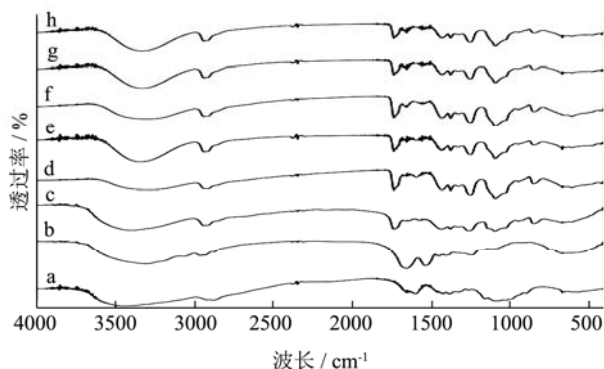


图5 不同溶菌酶添加量的LZ/CS/PVA纳米纤维膜的FT-IR谱图

Fig.5 FT-IR spectra of LZ/CS/PVA nanofibers with different concentrations of LZ

注: a: CS; b: LZ; c: PVA; d: CS/PVA; e: CS/PVA+LZ (0.10%); f: CS/PVA+LZ (0.30%); g: CS/PVA+LZ (0.50%); h: CS/PVA+LZ (0.70%)。下同。

2.4 LZ/CS/PVA 纳米纤维膜的 XRD 分析

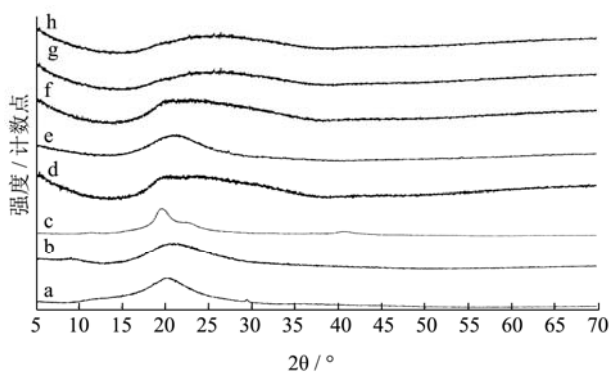


图6 不同溶菌酶添加量的LZ/CS/PVA纳米纤维膜的XRD谱图

Fig.6 XRD spectra of LZ/CS/PVA nanofibers with different concentrations of LZ

为了评价CS/PVA和LZ/CS/PVA纳米纤维膜与各个单组分的结晶含量和形态的差异,进行了XRD谱图分析,结果如图6所示。CS在 2θ 为 20.10° 处出现了较强的衍射峰,在 10.50° 、 29.50° 处出现了较弱的衍射峰; LZ在 2θ 为 9.27° 、 20.70° 处出现特征峰; PVA在 2θ 为 19.60° 处出现尖锐的特征峰,在 2θ 为 11.10° 、 22.30° 、 40.60° 处的衍射峰较弱。如果共混物纤维膜中分子之间没有或仅有微弱的相互作用,则组分具有各自的结晶区域,XRD图谱中将显示出衍射图谱按比例简单地叠加^[11]。由图6d~6h可明显看出CS、PVA、LZ之间并非简单地叠加,CS/PVA中CS在 20.10° 处的峰以及PVA的特征峰消失。LZ/CS/PVA中,LZ特征峰消失,随着LZ添加量的增加LZ/CS/PVA特征峰峰强度逐渐减弱,且逐渐向右移动,这说明各组分之间存在强烈的相互作用,阻碍晶体形成,导致几乎无定形的结构。

2.5 LZ/CS/PVA 纳米纤维膜的热性能分析

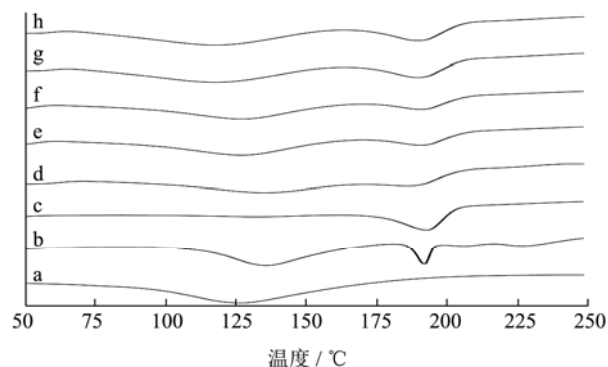


图7 不同溶菌酶添加量的LZ/CS/PVA纳米纤维膜差示扫描量热分析

Fig.7 Differential scanning calorimetry analysis of LZ/CS/PVA nanofibers with different concentrations of LZ

图7是CS/PVA和LZ/CS/PVA纤维膜及其各个单组份的热分析图。由于CS易吸收空气中的水分,图中(a)单组分CS在 125°C 左右的吸热峰归因于结合水的汽化现象,与材料自身的热性能无关^[23]。LZ在 185°C 左右的吸热现象,归因于溶菌酶的热降解。图中(c)PVA在 190°C 附近观察到了吸热峰,为PVA熔融吸收峰,这与张园园^[24]等人的研究结果相似。CS/PVA纤维膜出现了两个吸热峰,但峰位与单组分CS与PVA相比发生了移动,表明CS和PVA分子间存在相互作用,这与FT-IR、XRD的结果分析一致。曲线(e)~(h),LZ/CS/PVA中LZ的添加量分别为0.10%、0.30%、0.50%、0.70%。与CS/PVA纤维膜相比,LZ/CS/PVA纤维膜在 130°C 左右的吸热峰随着LZ添加量的增加而向低温移动,表明LZ与CS/PVA体系中分子的基团存在相互作用。与CS/PVA纤维膜相比,LZ/CS/PVA纤维膜(LZ的添加量分别为0.10%、0.30%、0.50%、0.70%)的熔点从大约 185.60°C 上升到 190.90°C 、 191.00°C 、 189.30°C 、 189.40°C 。而不同LZ添加量的LZ/CS/PVA纤维膜的熔点仅有略微差别。表明LZ的添加提高了CS/PVA纤维膜的热稳定性,而LZ的添加量变化对LZ/CS/PVA纤维膜的热稳定性影响不大。

3 结论

采用静电纺丝方法成功制备了LZ/CS/PVA纳米纤维膜。LZ/CS/PVA纳米纤维膜各组分之间存在强烈的相互作用,溶菌酶的添加对LZ/CS/PVA纤维膜的形貌及化学性质均产生一定的影响。与CS/PVA纤维相比,LZ/CS/PVA纳米纤维的形态更均匀,纤维直径减小。LZ/CS/PVA纤维直径随LZ含量的增加而减小。

溶菌酶在纺丝液中的添加量为 0.30%、0.50%时,制备的 LZ/CS/PVA 纳米纤维膜较未添加溶菌酶的纤维膜形貌更好。安全无毒的 LZ/CS/PVA 纤维膜具有一定应用于食品工业的潜力。

参考文献

- [1] Christina K, Alessandra A, Alessandra A, et al. Fabrication, functionalization, and application of electrospun biopolymer nanofibers [J]. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 2008, 48(8): 775-797
- [2] Pakravan M, Heuzey M C, Aji A. Core-shell structured PEO-chitosan nanofibers by coaxial electrospinning [J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(2): 412-421
- [3] Bhardwaj N, Kundu S C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique [J]. *Biotechnology Advances*, 2010, 28(3): 325-347
- [4] Audrey Frenot, Ioannis S Chronakis. Polymer nanofibers assembled by electrospinning [J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2004, 8(1): 64-75
- [5] Chronakis I S. Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process-A review [J]. *Journal of Materials Processing Tech*, 2005, 167(2): 283-293
- [6] Yan E, Fan Y, Sun Z, et al. Biocompatible core-shell electrospun nanofibers as potential application for chemotherapy against ovary cancer [J]. *Materials Science & Engineering C Materials for Biological Applications*, 2014, 41: 217-223
- [7] Jayakumar R, Prabakaran M, Sudheesh Kumar P T, et al. Biomaterials based on chitin and chitosan in wound dressing applications [J]. *Biotechnology Advances*, 2011, 29(3): 322-337
- [8] Pillai C K S, Paul W, Sharma C P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation [J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(7): 641-678
- [9] 李静,黄锋林,蔡以兵,等.壳聚糖/聚氧乙烯复合纺丝液性能对静电纺丝的影响[J].*化工新型材料*,2012,40(1):66-68
LI Jing, HUANG Feng-lin, CAI Yi-bing, et al. Effect of chitosan/polyoxyethylene composite spinning solution properties on electrostatic spinning [J]. *New Chemical Materials*, 2012, 40(1): 66-68
- [10] Nguyen T TT, Chung O H, Park J S. Coaxial electrospun poly (lactic acid) / chitosan (core/shell) composite nanofibers and their antibacterial activity [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(4): 1799-1806
- [11] 王丹,单小红,裴要果.壳聚糖/聚乙烯醇纳米纤维膜的制备及表征[J].*上海纺织科技*,2016,9:47-50
WANG Dan, SHAN Xiao-hong, PEI Yao-guo. Preparation and characterization of chitosan/pva nanofiber membrane [J]. *Shanghai Textile Technology*, 2016, 9: 47-50
- [12] 甄洪鹏,聂俊,孙俊峰,等.壳聚糖/聚乙烯醇共混超细纤维的制备及紫外光交联研究[J].*高分子学报*,2007,3:230-234
ZHEN Hong-peng, NIE Jun, SUN Jun-feng, et al. Preparation and UV crosslinking of chitosan/pva blend superfine fibers [J]. *Acta Macromoleculae Sinica*, 2007, 3: 230-234
- [13] Neo Y P, Swift S, Ray S, et al. Evaluation of gallic acid loaded zein sub-micron electrospun fibre mats as novel active packaging materials [J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(3): 3192-3200
- [14] Wang B, Zhang P P, Williams G R, et al. A simple route to form magnetic chitosan nanoparticles from coaxial-electrospun composite nanofibers [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(11): 3991-3998
- [15] Nista S V G, Bettini J, Mei L H I. Coaxial nanofibers of chitosan-alginate-PEO polycomplex obtained by electrospinning [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 127: 222-228
- [16] Charemsriwilaiwat N, Opanasopit P, Rojanarata T, et al. Lysozyme-loaded, electrospun chitosan-based nanofiber mats for wound healing [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2012, 427(2): 379-384
- [17] 张蕾,王迎,宋婷.壳聚糖/PVA 乙酸体系的静电纺丝实践[J].*上海纺织科技*,2017,4:24-25
ZHANG Lei, WANG Ying, SONG Ting. Electrospinning practice of chitosan /PVA acetic acid system [J]. *Shanghai Textile Technology*, 2017, 4: 24-25
- [18] Li L, Hsieh Y L. Chitosan bicomponent nanofibers and nanoporous fibers [J]. *Carbohydrate Research*, 2006, 341(3): 374-381
- [19] Jia Y T, Gong J, Gu X H, et al. Fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol)/chitosan blend nanofibers produced by electrospinning method [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67(3): 403-409
- [20] Zivanovic S, Li J, Davidson P M, et al. Physical, mechanical, and antibacterial properties of chitosan/PEO blend films [J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(5): 1505-1510

(下转第 309 页)